

# Cobaltkomplexe mit Thio- und Selenoaldehyden sowie mit den chelatbildenden Dianionen $(CH_3)_2CS_2^{2-}$ und $(CH_3)_2CSe_2^{2-}$ als Liganden

Lothar Hofmann und Helmut Werner\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 27. Dezember 1984

Durch Reaktion von  $C_5H_5Co(CO)PM\acute{e}_3$  und  $C_5H_5Co(CO)PM\acute{e}_2Ph$  mit  $CH_2X_2$  ( $X = Br, I$ ) und  $NaSH$  bzw.  $NaSeH$  werden die Thio- und Selenoformaldehyd-Cobaltkomplexe  $C_5H_5Co(\eta^2-CH_2E)PM\acute{e}_3$  ( $E = S, Se; 1, 2$ ) und  $C_5H_5Co(\eta^2-CH_2S)PM\acute{e}_2Ph$  (3) synthetisiert. Bei Verwendung von  $CH_3CHBr_2$  an Stelle von  $CH_2Br_2$  entstehen die Verbindungen  $C_5H_5Co(\eta^2-CH_3CHE)PM\acute{e}_3$  ( $E = S, Se; 4, 5$ ) als erste Vertreter von Thio- bzw. Selenoacetaldehyd-Metallkomplexen. Die Umsetzung von  $C_5H_5Co(CO)PM\acute{e}_3$  mit  $(CH_3)_2CBr_2$  und  $NaSH$  bzw.  $NaSeH$  ergibt die Verbindungen  $C_5H_5Co(E_2C(CH_3)_2)PM\acute{e}_3$  ( $E = S, Se; 6, 7$ ), die einen  $CoE_2C$ -Vierring enthalten. Elektrophile wie z. B.  $HBF_4$  und  $CH_3I$  reagieren mit 1, 2 unter Spaltung der  $Co-CH_2$ -Bindung (und Bildung von  $[(C_5H_5)_2(PMe_3)_2Co_2(\mu-SMe)_2](BF_4)_2$ , 9) bzw. unter Methylierung des Chalcogenatoms. Die Reaktion von  $[C_5H_5Co(\eta^2-CH_2SCH_3)PM\acute{e}_3]PF_6$  (10b) mit  $CF_3CO_2H$  und  $NaI$  führt zu dem Thioether-Komplex  $[C_5H_5CoI(SMe_2)PM\acute{e}_3]PF_6$  (12).

## Cobalt Complexes with Thio- and Selenoaldehydes as well as with the Chelating Dianions $(CH_3)_2CS_2^{2-}$ and $(CH_3)_2CSe_2^{2-}$ as Ligands

The reactions of  $C_5H_5Co(CO)PM\acute{e}_3$  and  $C_5H_5Co(CO)PM\acute{e}_2Ph$  with  $CH_2X_2$  ( $X = Br, I$ ) in the presence of  $NaSH$  or  $NaSeH$  led to the thio- and selenoformaldehyde cobalt complexes  $C_5H_5Co(\eta^2-CH_2E)PM\acute{e}_3$  ( $E = S, Se; 1, 2$ ) and  $C_5H_5Co(\eta^2-CH_2S)PM\acute{e}_2Ph$  (3), respectively. By using  $CH_3CHBr_2$  instead of  $CH_2Br_2$ , the compounds  $C_5H_5Co(\eta^2-CH_3CHE)PM\acute{e}_3$  ( $E = S, Se; 4, 5$ ) are formed which represent the first metal complexes with thio- and selenoacetaldehyde as ligands. The reactions of  $C_5H_5Co(CO)PM\acute{e}_3$  with  $(CH_3)_2CBr_2$  and  $NaSH$  or  $NaSeH$  lead to the compounds  $C_5H_5Co(E_2C(CH_3)_2)PM\acute{e}_3$  ( $E = S, Se; 6, 7$ ) containing a four-membered  $CoE_2C$  ring. Electrophiles such as  $HBF_4$  or  $CH_3I$  react with 1, 2 either by cleavage of the  $Co-CH_2$  bond (and formation of  $[(C_5H_5)_2(PMe_3)_2Co_2(\mu-SMe)_2](BF_4)_2$ , 9) or by methylation of the chalcogen atom. Treatment of  $[C_5H_5Co(\eta^2-CH_2SCH_3)PM\acute{e}_3]PF_6$  (10b) with  $CF_3CO_2H$  and  $NaI$  gives the thioether complex  $[C_5H_5CoI(SMe_2)PM\acute{e}_3]PF_6$  (12).

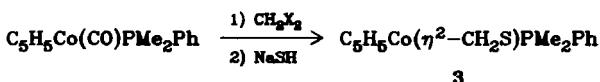
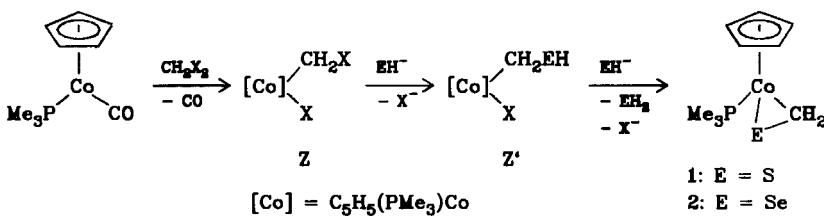
Thio- und Selenocarbonyl-Verbindungen  $R_2C=S$  und  $R_2C=Se$  weisen gegenüber den homologen Carbonylderivaten  $R_2C=O$  charakteristische Unterschiede auf, deren Ursachen in erster Linie in der weniger effektiven Überlappung der  $p(C)-p(E)$ -Orbitale im Fall von  $E = S$  und  $Se$  zu suchen sind<sup>1)</sup>. Aufgrund der hohen Reaktivität der  $C=S$ - bzw.  $C=Se$ -Doppelbindung sind Vertreter dieser Verbindungsklasse oft extrem reaktiv und daher in monomerer Form nur in der Gasphase nachweisbar<sup>2)</sup>.

Mit der Synthese von  $\text{Os}(\eta^2\text{-CH}_2\text{S})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  hatten Collins und Roper<sup>3)</sup> erstmals gezeigt, daß eine Fixierung von Thioformaldehyd in der Koordinationsphäre eines Übergangsmetalls möglich ist. Wir fanden bei unseren Arbeiten über Metall-Basen des Typs  $\text{C}_5\text{H}_5\text{ML}_2$  bzw.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{ML}'_2$  (M = Co, Rh, Ir; L = PR<sub>3</sub>, L' = CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> etc.)<sup>4)</sup>, daß einkernige Rhodiumkomplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\eta^2\text{-CH}_2\text{E})\text{-PMe}_3$  nicht nur mit Thio-, sondern auch mit Seleno- und Telluroformaldehyd zugänglich sind<sup>5)</sup>. Die dabei verwendete Synthesemethode – Umwandlung einer Carbenoid-Verbindung  $\text{L}_n\text{M}(\text{CH}_2\text{X})\text{X}$  in  $\text{L}_n\text{M}(\eta^2\text{-CH}_2\text{E})$  – wurde unabhängig von uns auch in der Gruppe Roper zur Darstellung von  $\text{Os}(\eta^2\text{-CH}_2\text{Se})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{Os}(\eta^2\text{-CH}_2\text{Te})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  genutzt<sup>6)</sup>. Auf völlig anderem Wege sind in jüngster Zeit Zweikernkomplexe des Mangans<sup>7)</sup>, Chroms<sup>8a)</sup> und Wolframs<sup>8b)</sup> mit verbrückenden CH<sub>2</sub>S-, CH<sub>2</sub>Se- und CH<sub>2</sub>Te-Liganden sowie einkernige Osmium<sup>-9)</sup> und Rhenium-Verbindungen<sup>10)</sup> dargestellt worden.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Synthese und Reaktivität von Chalcogenoaldehyd-Cobaltkomplexen sowie über Versuche zur Isolierung entsprechender Thio- bzw. Selenoaceton-Metallverbindungen. Über einige Ergebnisse liegt bereits eine kurze Mitteilung vor<sup>11)</sup>.

## Synthese der Chalcogenoaldehyd-Cobaltkomplexe

Nach den bei der Darstellung von  $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2E)PMMe_3$  gemachten Erfahrungen<sup>5)</sup> bot sich die Verbindung  $C_5H_5CoCH_2Cl(PMe_3)I^{12)}$  als Ausgangssubstanz für die Synthese der Thio- und Selenoformaldehyd-Komplexe  $C_5H_5Co(\eta^2-CH_2E)PMMe_3$  (**1**, **2**). Bei der Umsetzung von  $C_5H_5CoCH_2Cl(PMe_3)I$  mit überschüssigem NaSH bzw. NaSeH in THF erhält man jedoch ein Reaktionsgemisch, das laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum keine  $Co(\eta^2-CH_2E)$ -Verbindung enthält. Stattdessen kann nur der gemischte Dihalogenocobalt-Komplex  $C_5H_5CoCl(PMe_3)I^{12)}$  eindeutig nachgewiesen werden.



Die Einwirkung von NaEH und  $\text{CH}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Br, I}$ ) auf eine Lösung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_3$  in THF/Methanol/Ether (1:1:1) führt dagegen zu den gewünschten Produkten. Wir nehmen an, daß sich intermediär ein (als labil zu

erwartender<sup>12)</sup> Carbenoid-Komplex  $C_5H_5CoCH_2X(PMe_3)X$  (Z) bildet, der mit dem Hydrogensulfid- bzw. -selenid-Ion zunächst unter nucleophiler Substitution des C-gebundenen Halogens reagiert; danach kann sich dann durch Abspaltung von HX (unter Einwirkung der Basen  $EH^-$ ) aus Z' die  $Co(\eta^2-CH_2E)$ -Verbindung bilden.

Nebenreaktionen, die die Ausbeute an 1 bzw. 2 auf ca. 20–30% begrenzen, sind allerdings nicht zu unterdrücken. So können im Reaktionsgemisch stets die Komplexe  $C_5H_5CoX_2(PMe_3)$  ( $X = Br, I$ )<sup>13)</sup> nachgewiesen werden. Dies läßt erkennen, daß die  $CH_2$ -Eliminierung aus der Zwischenstufe Z auch bei einem Überschuß an  $SH^-$  bzw.  $SeH^-$  mit der nucleophilen Substitution konkurriert. Als weitere Nebenreaktion ist die Bildung von  $(CH_2E)_3$  bzw.  $(CH_2E)_n$  aus  $CH_2X_2$  und  $NaEH$ <sup>14)</sup> sowie in geringerem Maße diejenige der Ylidcobalt-Verbindungen  $[C_5H_5Co(CH_2PMe_3)(PMe_3)X]X$ <sup>12)</sup> zu berücksichtigen.

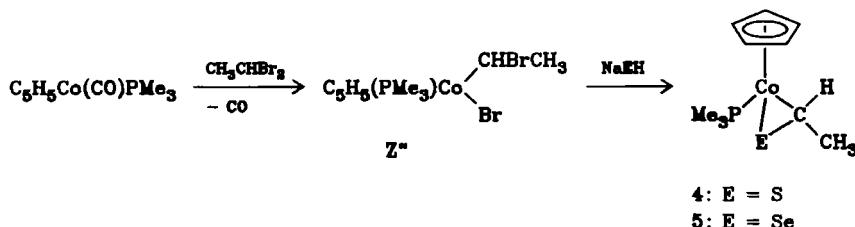
Die Abtrennung der Komplexe 1 und 2 von den Nebenprodukten gelingt gut durch Extraktion des Reaktionsrückstandes mit Pentan. Man isoliert dunkelbraune Kristalle, die sich in den meisten organischen Solventien gut lösen und deren Zusammensetzung durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert ist. Strukturbeweisend sind in erster Linie die  $^1H$ -NMR-Spektren, in denen für die  $CH_2E$ -Protonen jeweils zwei Signale entsprechend einem AX-System mit den charakteristischen HH- und PH-Kopplungen beobachtet werden (Tab. 1). Der Vorschlag einer starren Dreiring-Anordnung  $CoCH_2E$  findet auch durch das  $^1H$ -NMR-Spektrum der Verbindung 3 eine Stütze, in dem neben den zwei Signalen für die  $CH_2$ -Protonen des Thioformaldehyd-Liganden ebenso zwei Signale für die Protonen der diastereotopen  $PCH_3$ -Gruppen auftreten. Das Vorliegen eines konfigurationsstabilen Molekülgerüsts steht damit außer Zweifel. Interessant ist, daß bei der Fragmentierung von 2 das Ion  $CH_2Se^+$  mit relativ hoher Intensität entsteht, und zwar im richtigen Isotopenverhältnis  $^{78}Se:^{80}Se:^{82}Se = 24:50:9$ .

Tab. 1.  $^1H$ -NMR-Daten der Komplexe 1–7, in  $C_6D_6$  ( $\delta$  in ppm, int. TMS;  $J$  in Hz)

Komplex	$\delta$	$C_5H_5$	$J_{PH}$	$\delta$	$PR_3$	$J_{PH}$	$\delta$	CRR'E	$J_{PH}$	$J_{HH}$
1	4.68 (d)	0.4	0.87 (d)		9.6		3.18 (dd)		7.2	2.2
2	4.68 (d)	0.3	0.92 (d)		9.6		4.60 (dd)		2.2	2.2
3	4.51 (d)	0.3		1.02 (d) [Me]	9.7		4.13 (dd)		9.2	1.4
				1.18 (d) [Me]	9.7		5.65 (dd)		2.3	1.4
				7.10 (m) [Ph]			4.72 (dd)		2.0	2.1
4	4.65 (d)	0.5	0.85 (d)		9.6		2.20 (dd) [CH <sub>3</sub> ]		2.4	6.0
							3.92 (dq) [CH]		7.2	6.0
5	4.52 (d)	0.4	0.80 (d)		9.5		2.43 (dd) [CH <sub>3</sub> ]		2.2	6.2
							4.94 (dq) [CH]		9.2	6.2
6	4.78 (d)	0.3	1.28 (d)		10.0		1.69 (d)		1.3	
							2.37 (d)			0.8
7	4.72 (d)	0.3	1.43 (d)		10.0		1.94 (s, br)			
							2.62 (s, br)			

Die Versuche zur Herstellung eines Cobaltkomplexes mit koordiniertem Telluroformaldehyd brachten keinen Erfolg. Während die Rhodiumverbindungen  $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2Te)PMe_3$ <sup>3)</sup> und  $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2Te)PiPr_3$ <sup>15)</sup> aus den Carbenoid-Komplexen  $C_5H_5RhCH_2I(PMe_3)I$  bzw.  $C_5H_5RhCH_2I(PiPr_3)I$  und  $NaTeH$  zu gänglich sind, liefert die Umsetzung von  $C_5H_5Co(CO)PMe_3$  mit  $CH_2X_2$  ( $X = Br, I$ ) und  $NaTeH$  vorwiegend polymeren Telluroformaldehyd. Ein definiertes cobalt-haltiges Produkt konnte nicht identifiziert werden.

Auf dem für 1–3 gewählten Syntheseweg ist auch die Darstellung der ersten Metallkomplexe mit Thioacetaldehyd und Selenoacetaldehyd als Liganden gelungen. Diese beiden Moleküle sind ebenso wie  $CH_2S$  und  $CH_2Se$  in monomerer Form sehr reaktiv und konnten bisher nur PE-spektroskopisch<sup>2,16)</sup> ( $CH_3CHS$  auch mikrowellenspektroskopisch<sup>17)</sup>) nachgewiesen werden. Über Abfangreaktionen mit koordinativ ungesättigten Metallverbindungen ist nichts bekannt.



Die Bildung von 4, 5 ist ähnlich wie die Darstellung von 1–3 von Nebenreaktionen begleitet, welche die Ausbeute an Thio- bzw. Selenoacetaldehyd-Komplex auf ca. 20% reduzieren. Eine dominierende Rolle spielt dabei vermutlich die  $CHCH_3$ - (bzw.  $C_2H_4$ -) Eliminierung aus  $Z''$ , zumal alle Versuche, diese Zwischenstufe mit neutralen Nucleophilen wie z. B.  $PMe_3$  oder  $P(OMe)_3$  abzufangen, erfolglos blieben.

4 und 5 bilden dunkelbraune Kristalle, für die korrekte Elementaranalysen und Molmassebestimmungen (MS) vorliegen. Die  $^1H$ -NMR-Daten sind in Tab. 1 angegeben. Auffallend ist, daß für die  $C_5H_5$ -,  $PMe_3$ - und  $CHCH_3$ -Protonen jeweils nur ein Signal beobachtet wird, obwohl – eine starre Dreiringanordnung wie in 1–3 und in den Rhodiumkomplexen  $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2E)PR_3$ <sup>3,15)</sup> vorausgesetzt – zwei Diastereomerenpaare zu erwarten wären (Abb. 1). Die  $^1H$ -NMR-Spektren von 4 und 5 zeigen jedoch keine Signalverdopplung, was eine streng stereoslektive Bildung des CoCE-Dreirings vermuten läßt. In Übereinstimmung mit der Kri-

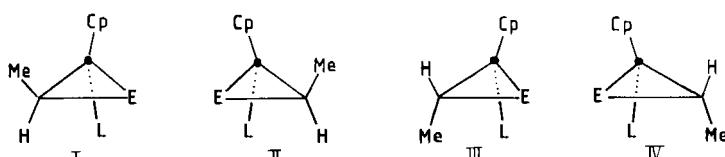


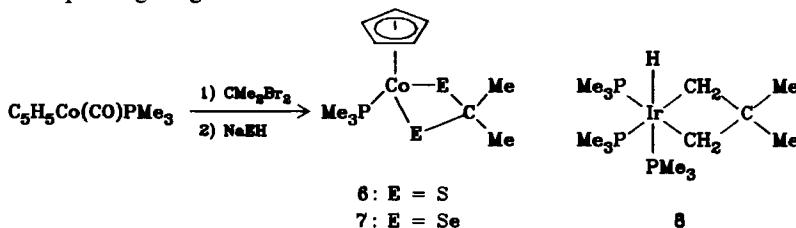
Abb. 1. Diastereomerenpaare I/II und III/IV der Komplexe 4, 5 ( $Cp = C_5H_5$ ;  $L = PMe_3$ )

stallstruktur von  $C_5H_5Rh(\eta^2-CHCH_3Se)PiPr_3$ <sup>11b</sup>) nehmen wir an, daß nur das Diastereomerenpaar **I/II** gebildet wird. Dafür sprechen auch die PH-Kopplungskonstanten des Signals des  $CHCH_3E$ -Protons, deren Größe nach Arbeiten von *Karplus* von dem Interplanarwinkel zwischen den Ebenen HCX und CXP (im vorliegenden Fall X = Co) abhängen<sup>18</sup>). Bei einem größeren Interplanarwinkel als in **I/II** sollten größere  $J_{PH}$ -Werte resultieren, als sie für **4** und **5** gefunden werden.

### Dithiolat- und Diselenolat-Cobalt(III)-Komplexe

Die Erzeugung von Thio- und Selenoaceton in der Koordinationssphäre des Cobalts wurde nach dem gleichen Rezept, das sich bei der Darstellung der Verbindungen **1–5** als erfolgreich erwiesen hatte, versucht. Beide Moleküle,  $(CH_3)_2C=S$  und  $(CH_3)_2C=Se$ , sind ebenso wie die Chalcogenoaldehyde  $RCH=E$  (R = H,  $CH_3$ ) wenig stabil und unseres Wissens als Reaktionspartner von Metallverbindungen noch nicht eingesetzt worden. *Herrmann* et al. haben in jüngster Zeit die Fixierung von Selenoaceton als Brückenligand in Zweikernkomplexen des Mangans<sup>7a</sup> und Chroms<sup>8a</sup> kurz beschrieben.

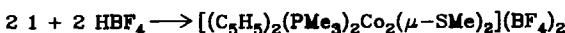
Die Umsetzung von  $C_5H_5Co(CO)PMMe_3$  mit 2,2-Dibromopropan und NaEH (E = S, Se) liefert jedoch nicht die erwarteten Verbindungen  $C_5H_5Co(\eta^2-Me_2CE)PMMe_3$ . Die nach chromatographischer Reinigung isolierten schwarzen, nadelförmigen Kristalle enthalten ein Schwefel- bzw. Selenatom mehr als für die angegebene Formel berechnet. Elementaranalysen,  $^1H$ -NMR- und Massenspektren sind mit der Struktur **6**, **7** vereinbar, die das Cobaltatom als Teil eines Vierrings ausweist. Dieser geht formal durch Einschiebung eines Schwefel- bzw. Selenatoms in die Co–C-Bindung eines entsprechenden  $Co(\eta^2-CMe_2E)$ -Komplexes hervor. Ob eine Verbindung mit einem solchen Strukturelement allerdings Zwischenstufe auf dem Weg von  $C_5H_5Co(CO)PMMe_3$  nach **6**, **7** ist, erscheint sehr fraglich. Das dazu benötigte Intermediat  $[C_5H_5Co(CMe_2Br)(PMMe_3)Br]$  ließ sich zumindest mit PMMe<sub>3</sub> nicht absangen. Denkbar wäre, daß als Vorstufe für die Ringbildung ein Teilchen mit der Ligandenanordnung  $Co(ECMe_2EH)Br$  entsteht, das dann mit  $EH^-$  unter HBr-Abspaltung reagiert.



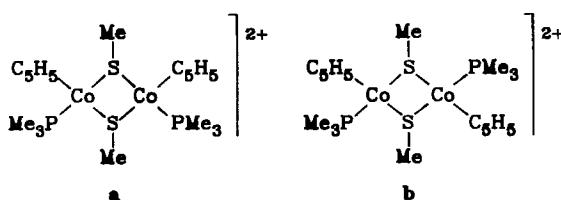
Die  $^1H$ -NMR-Spektren von **6**, **7** zeigen im Einklang mit dem Strukturvorschlag zwei Signale für die Protonen der  $CCH_3$ -Gruppen, die sich in ihrer chemischen Verschiebung um 0.68 ppm unterscheiden. Wir nehmen dies als Hinweis dafür, daß die Vierringe gefaltet sind. Einen vergleichbaren Aufbau findet man für das Iridacyclobutan-Derivat **8**, dessen  $^1H$ -NMR-Spektrum ebenfalls zwei  $CCH_3$ -Protonensignale mit einer Differenz der  $\delta$ -Werte von 0.31 ppm zeigt<sup>19</sup>.

## Reaktionen der Komplexe 1, 2 mit Elektrophilen

Wir erwarteten aufgrund unserer Untersuchungen zur Reaktivität der Rhodiumverbindungen  $C_5H_5Rh(\eta^2-CH_2E)PR_3$ <sup>5,15</sup>, daß auch die Cobaltkomplexe **1** und **2** bereitwillig mit Elektrophilen reagieren. Mit  $HBF_4$  in Ether findet tatsächlich eine rasche Umsetzung von **1** statt, die in nahezu quantitativer Ausbeute zu **9** führt. Da selbst bei Aufnahme eines  $^1H$ -NMR-Spektrums unmittelbar nach Zugabe der Säure kein Hydridsignal zu beobachten ist (vgl. hierzu die Protonierung von  $C_5H_5Rh(C_2H_4)PMe_3$  zu  $[C_5H_5RhH(C_2H_4)PMe_3]^{+}$ <sup>20</sup>), nehmen wir an, daß der Angriff des Protons am  $CH_2$ -Kohlenstoffatom erfolgt und nach Spaltung der Co-C-Bindung sich das 16-Elektronen-Teilchen  $[C_5H_5Co(SMe)PMe_3]^{+}$  durch Dimerisierung stabilisiert. Die mit **9** sehr gut vergleichbare Verbindung  $[(C_5H_5)_2(PMe_3)_2Co_2(\mu-SPh)_2](BF_4)_2$  hatten wir schon früher durch Reaktion von  $C_5H_5Co(SPh)_2PMe_3$  mit  $[OMe_3]BF_4$  synthetisiert<sup>21</sup>.



**9**



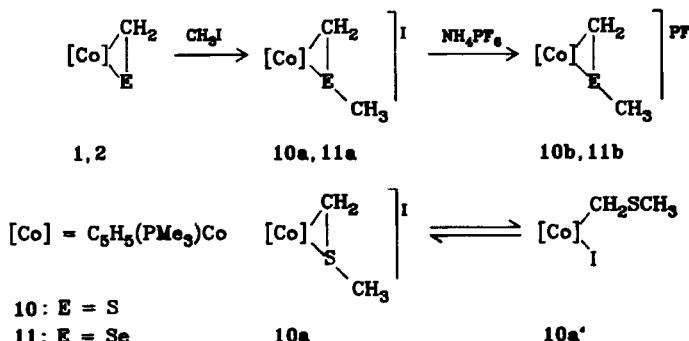
Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **9** zeigt, daß nur ein Produkt entstanden ist, doch läßt es keine Entscheidung darüber zu, ob dies das Isomere **a** oder **b** ist. Nach unseren Erfahrungen mit den Dimethylphosphido-verbrückten Komplexen  $[(C_5H_5)_2L_2Co_2(\mu-PMe_2)_2]X_2$ <sup>22</sup> sollte die Bildung des *trans*-Isomeren bevorzugt sein.

Sehr glatt verlaufen die Reaktionen von **1** und **2** mit Methyljodid. Die rasch gebildeten Salze **10a**, **11a** können mit  $NH_4PF_6$  zu den Hexafluorophosphaten **10b**, **11b** umgefällt werden, die tiefrote, kurzzeitig luftstabile Feststoffe sind. **10a**

Tab. 2.  $^1H$ -NMR-Daten der Komplexe **9**–**12** (**9** in  $[D_3]$ Nitromethan, sonst in  $[D_6]$ Aceton;  $\delta$  in ppm, int. TMS;  $J$  in Hz)

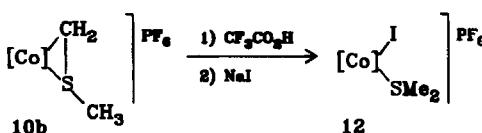
Komplex	$C_5H_5$ $\delta$ (d)	$J_{PH}$	$PMe_3$ $\delta$ (d)	$J_{PH}$	$EMe$ $\delta$ (d)	$J_{PH}$	$\text{CH}_2$ $\delta$ (dd)	$J_{PH}$	$J_{HH}$
<b>9</b>	5.40	0.6	1.53	12.0	1.90	0.8			
<b>10b</b>	5.18	0.7	1.20	10.8	2.05	0.8	2.53 3.83	12.8 4.2	4.4 4.4
<b>11b</b>	5.23	0.6	1.27	10.6	1.95	0.7	3.47 4.70	11.6 3.7	3.4 3.4
<b>12</b>	5.22	0.7	1.17	12.2	2.08	0.6			

zeigt in Nitromethan eine deutlich geringere Äquivalentleitfähigkeit als **10b** ( $\Lambda = 65$  (**10a**) bzw. 94 (**10b**)  $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), so daß in Lösung möglicherweise ein Gleichgewicht zwischen **10a** und **10a'** vorliegt.



Einen Komplex mit einem dihapto-gebundenen  $\text{CH}_2\text{SMe}$ -Liganden haben erstmals *King* und *Bisnette*<sup>23)</sup> beschrieben. Sie erhielten die Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\eta^2\text{-CH}_2\text{SCH}_3)(\text{CO})_2$  aus  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\eta^1\text{-CH}_2\text{SCH}_3)(\text{CO})_3$  durch photochemische CO-Abspaltung. Auf analoge Weise wie **10a** und **11a** sind auch Salze der Kationen  $[\text{Os}(\eta^2\text{-CH}_2\text{ECH}_3)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$  ( $\text{E} = \text{S, Se}$ ) ausgehend von  $\text{Os}(\eta^1\text{-CH}_2\text{E})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$  bzw. Methyliodid zugänglich<sup>3,6)</sup>.

Eine Öffnung der  $\text{Co}-\text{CH}_2$ -Bindung, wie sie bei der Bildung von **9** aus **1** und  $\text{HBF}_4$  erfolgt, findet auch bei der Protonierung von **10b** mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  statt. In Gegenwart von Iodid-Ionen erhält man den Komplex **12**, der schwarze, luftbeständige Kristalle bildet. Bemerkenswert ist, daß die Umsetzung von **10b** mit Trifluoressigsäure nicht zur Abspaltung von  $\text{SMe}_2$  führt, wie es z. B. bei der Einwirkung von  $\text{HCl}$  auf  $[\text{Pd}(\eta^1\text{-CH}_2\text{SCH}_3)(\text{PMePh}_2)_2\text{Cl}]$  beobachtet wird<sup>24)</sup>.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Frau Dr. *G. Lange* sind wir für Massenspektren, Frau *U. Neumann* und Fräulein *R. Schedl* für Elementaranalysen sehr zu Dank verbunden.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in  $\text{N}_2$ -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_3$ <sup>25)</sup>,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_2\text{Ph}$ <sup>26)</sup>,  $\text{NaSH}$ <sup>27)</sup> und  $\text{NaSeH}$ <sup>28)</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt. — NMR: Varian EM 360, XL 100. — MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). — Äquivalentleitfähigkeit in Nitromethan. — Analytische Daten der dargestellten Komplexe s. Tab. 3.

Tab. 3. Analytische Daten der dargestellten Komplexe

		Summenformel (Molmasse)	C		Analyse		S/Se
			Ber.	Gef.	H	Co	
1	(Cyclopentadienyl)(thioformaldehyd)(trimethylphosphan)cobalt	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> CoPS (246.2)	Ber.	43.91	6.55	23.94	13.02
2	(Cyclopentadienyl)(selenoformaldehyd)(trimethylphosphan)cobalt	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> CoPSe (293.1)	Ber.	36.88	5.50	20.11	26.94
3	(Cyclopentadienyl)(dimethylphenylphosphan)(thioformaldehyd)cobalt	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> CoPS (308.3)	Ber.	54.55	5.88	19.12	
4	(Cyclopentadienyl)(thioacetaldehyd)(trimethylphosphan)cobalt	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> CoPS (260.2)	Ber.	46.13	6.97	22.64	12.32
5	(Cyclopentadienyl)(selenoacetaldehyd)(trimethylphosphan)cobalt	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> CoPSe (307.1)	Ber.	39.11	5.91	19.19	25.71
6	(Cyclopentadienyl)(2,2-propandithiolato)-(trimethylphosphan)cobalt	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> CoPS <sub>2</sub> (306.3)	Ber.	43.13	6.58	19.24	
7	(Cyclopentadienyl)(2,2-propandiselenolato)-(trimethylphosphan)cobalt	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> CoPSe <sub>2</sub> (400.1)	Ber.	33.02	5.04	14.73	39.47
9	Bis[(cyclopentadienyl)- $\mu$ -methanthiolato](trimethylphosphan)cobalt]-bis(tetrafluoroborat)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> B <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> F <sub>8</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (668.0)	Ber.	32.36	5.13	17.64	
10b	(Cyclopentadienyl)[(methylthiomethyl)(trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> CoF <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S (406.2)	Ber.	29.57	4.72	14.52	
11b	(Cyclopentadienyl)[(methylselenomethyl)(trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> CoF <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Se (453.1)	Ber.	26.51	4.23	13.01	
12	(Cyclopentadienyl)(dimethylsulfan)iodo(trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> CoF <sub>6</sub> IP <sub>2</sub> S (534.1)	Ber.	22.49	3.77	22.07	
			Gef.	29.26	4.62	14.52	
			Gef.	26.14	4.24	13.47	
			Gef.	22.22	3.85	22.51	

Darstellung der Komplexe C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>E)PR<sub>3</sub> (1–3): Eine Lösung von 456 mg (2.00 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CO)PMe<sub>3</sub> bzw. 580 mg (2.00 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CO)PMe<sub>2</sub>Ph in 15 ml THF/Methanol/Ether (1:1:1) wird bei 0°C nacheinander mit 5.00 mmol NaEH (E = S, Se) und 176 µl (2.50 mmol) CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird 3 h gerührt, das Solvens und unumgesetztes CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Nach Einengen der Pentanlösung auf ca. 5 ml und Abkühlen auf –78°C kristallisiert ein dunkler Feststoff, der in Hexan gelöst und durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) mit Hexan/Ether (20:1) als Laufmittel gereinigt wird. Man erhält dunkelbraune, lufstempfindliche Kristalle. Ausb. 114 mg (23%) 1; 170 mg (29%) 2; 105 mg (17%) 3. – 1: Schmp. 71°C. MS: *m/e* (*I*<sub>0</sub>) = 246 (34%; M<sup>+</sup>), 200 (100; M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>S), 170 (2; M<sup>+</sup> – PMe<sub>3</sub>), 135 (15; CoPMe<sub>3</sub><sup>+</sup>), 124 (79; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co<sup>+</sup>). – 2: Schmp.

25 °C. MS: *m/e*, bez. auf  $^{80}\text{Se}$  ( $I_0$ ) = 294 (21%;  $\text{M}^+$ ), 218 (1;  $\text{M}^+ - \text{PMe}_3$ ), 200 (100;  $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Se}$ ), 135 (12;  $\text{CoPMe}_3^+$ ), 124 (38;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ). — **3**: Schmp. 72 °C (Zers.). MS: *m/e* ( $I_0$ ) = 308 (12;  $\text{M}^+$ ), 262 (52;  $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{S}$ ), 197 (4;  $\text{CoPMe}_2\text{Ph}^+$ ), 170 (5;  $\text{M}^+ - \text{PMe}_2\text{Ph}$ ), 124 (100;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ).

*Darstellung der Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-CHCH}_3\text{E})\text{PMe}_3$  (4, 5):* Eine Lösung von 456 mg (2.00 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_3$  in 15 ml THF/Methanol/Ether (1:1:1) wird mit 10.0 mmol NaEH (E = S, Se) versetzt. Nach Abkühlen auf 0 °C werden langsam 274  $\mu\text{l}$  (3.00 mmol)  $\text{CH}_3\text{CHBr}_2$  zugetropft. Die Lösung wird 1 h bei 0 °C und nach Erwärmen auf Raumtemp. 30 min gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie für **1–3** beschrieben. Man erhält dunkelbraune, luftempfindliche Kristalle. Ausb. 83 mg (16%) **4**; 111 mg (18%) **5**. — **4**: Schmp. 45 °C (Zers.). MS: *m/e* ( $I_0$ ) = 260 (28;  $\text{M}^+$ ), 200 (100;  $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CHS}$ ), 184 (16;  $\text{M}^+ - \text{PMe}_3$ ), 135 (36;  $\text{CoPMe}_3^+$ ), 124 (42;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ). — **5**: Schmp. 62 °C (Zers.). MS: *m/e*, bez. auf  $^{80}\text{Se}$  ( $I_0$ ) = 308 (17%;  $\text{M}^+$ ), 232 (4;  $\text{M}^+ - \text{PMe}_3$ ), 200 (100;  $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CHSe}$ ), 135 (8;  $\text{CoPMe}_3^+$ ), 124 (30;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ).

*Darstellung der Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-E}_2\text{CMe}_2)\text{PMe}_3$  (6, 7):* Eine Lösung von 342 mg (1.50 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{PMe}_3$  in 20 ml THF/Methanol (1:1) wird zunächst mit 10.0 mmol NaEH (E = S, Se) und nach Abkühlen auf 0 °C mit 566  $\mu\text{l}$  (5.00 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}_2$  versetzt. Die sich rasch dunkel färbende Lösung wird 2 h bei 0 °C und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie für **1–3** beschrieben. Man erhält schwarze, kurzzeitig luftstabile Kristalle. Ausb. 116 mg (25%) **6**; 174 mg (29%) **7**. — **6**: Schmp. 114 °C (Zers.). MS: *m/e* ( $I_0$ ) = 306 (20;  $\text{M}^+$ ), 230 (100;  $\text{M}^+ - \text{PMe}_3$ ), 200 (20;  $\text{M}^+ - \text{S}_2\text{CMe}_2$ ), 135 (5;  $\text{CoPMe}_3^+$ ), 124 (50;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ). — **7**: Schmp. 82 °C (Zers.). MS: *m/e*, bez. auf  $^{80}\text{Se}$  ( $I_0$ ) = 402 (10;  $\text{M}^+$ ), 326 (17;  $\text{M}^+ - \text{PMe}_3$ ), 200 (16;  $\text{M}^+ - \text{Se}_2\text{CMe}_2$ ), 135 (27;  $\text{CoPMe}_3^+$ ), 124 (100;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ).

*Darstellung von  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{PMe}_3)_2\text{Co}_2(\mu\text{-SMe})_2](\text{BF}_4)_2$  (9):* Eine Lösung von 99 mg (0.40 mmol) **1** in 15 ml Ether wird tropfenweise mit etherischer  $\text{HBF}_4$  versetzt. Dabei fällt sofort ein dunkelroter Niederschlag aus. Nach 5 min Rühren bei Raumtemp. wird die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand i. Vak. getrocknet und zuerst aus Nitromethan/Ether, danach aus Aceton/Ether umkristallisiert. Man erhält ein dunkelrotes, mikrokristallines Pulver. Ausb. 115 mg (83%). Zers.-P. 83 °C. Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda = 163 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

*Darstellung der Komplexe  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-CH}_2\text{ECH}_3)\text{PMe}_3]\text{PF}_6$  (10b, 11b):* Eine Lösung von 0.40 mmol **1** bzw. **2** in 5 ml Benzol wird bei Raumtemp. mit einem geringen Überschuß  $\text{CH}_3\text{I}$  versetzt. Dabei fällt sofort ein roter Niederschlag aus. Nach 1 h Rühren werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt, der Rückstand wird in 10 ml Methanol gelöst und die Lösung mit einem Überschuß  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (ca. 3.0 mmol) versetzt. Nach 10 min Rühren wird durch Zugabe von 25 ml Ether ein roter Feststoff gefällt, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 145 mg (89%) **10b**; 154 mg (85%) **11b**. — **10b**: Zers.-P. 127 °C. Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda = 94 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . — **11b**: Zers.-P. 129 °C.  $\Lambda = 98 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

*Darstellung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoI}(\text{PMe}_3)\text{SMe}_2]\text{PF}_6$  (12):* Eine Lösung von 116 mg (0.30 mmol) **10b** in 3 ml Aceton wird mit 0.20 ml (2.00 mmol)  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  und 300 mg (2.00 mmol) NaI versetzt. Nach 5 min Rühren tropft man 20 ml Ether zu, wobei ein schwarzer Niederschlag ausfällt, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 122 mg (76%). Zers.-P. 79 °C. Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda = 80 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- 1) K. Wittel, A. Haus und H. Bock, *Chem. Ber.* **105**, 3865 (1972).
- 2) H. Bock und B. Solouki, *Angew. Chem.* **93**, 425 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 427 (1981).
- 3) T. J. Collins und W. R. Roper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 901; *J. Organomet. Chem.* **159**, 73 (1978).
- 4) 4a) H. Werner, *Pure Appl. Chem.* **54**, 177 (1982). — 4b) H. Werner, *Angew. Chem.* **95**, 932 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 927 (1983).
- 5) W. Paul und H. Werner, *Angew. Chem.* **95**, 333 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 316 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 396.
- 6) C. E. Headford und W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **244**, C 53 (1983).
- 7) 7a) W. A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **95**, 331 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 314 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 363. — 7b) M. Herberhold, W. Ehrenreich und W. Bühlmeyer, *Angew. Chem.* **95**, 332 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 315 (1983). — 7c) W. A. Herrmann, C. Hecht, M. L. Ziegler und B. Balbach, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 686.
- 8) 8a) W. A. Herrmann, J. Rohrmann und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.* **265**, C 1 (1984). — 8b) M. Herberhold, W. Jellen und H. H. Murray, *J. Organomet. Chem.* **270**, 65 (1984).
- 9) A. F. Hill, W. R. Roper, J. M. Waters und A. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5939 (1983).
- 10) W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse und J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1056 (1983).
- 11) 11a) L. Hofmann und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **255**, C 41 (1983). — 11b) H. Werner, L. Hofmann, J. Wolf und G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **280**, C 55 (1985).
- 12) L. Hofmann und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **289**, 141 (1985).
- 13) B. Juthani, *Dissertation, Univ. Würzburg* 1980.
- 14) 14a) M. Schmidt, K. Blättner, P. Kochendörfer und H. Ruf, *Z. Naturforsch., Teil B* **21**, 622 (1966). — 14b) E. Weißflog und M. Schmidt, *Phosphorus Sulfur* **6**, 327 (1979).
- 15) W. Paul, *Dissertation, Univ. Würzburg* 1984.
- 16) 16a) R. Gleiter und J. Spanget-Larsen, *Top. Curr. Chem.* **86**, 139 (1979). — 16b) H. Bock und S. Mohmand, *Phosphorus Sulfur* **14**, 185 (1983). — 16c) H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki und E. Weißflog, *Chem. Ber.* **117**, 187 (1984).
- 17) M. Hutchinson und H. W. Kroto, *J. Mol. Spectrosc.* **70**, 347 (1978).
- 18) M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959).
- 19) T. H. Tulip und D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2448 (1981).
- 20) H. Werner und R. Feser, *J. Organomet. Chem.* **232**, 351 (1982).
- 21) H. Werner und B. Juthani, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473**, 107 (1981).
- 22) R. Zolk und H. Werner, *Publikation in Vorbereitung; siehe R. Zolk, Dissertation, Univ. Würzburg* 1985.
- 23) R. B. King und M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* **4**, 486 (1965).
- 24) H. D. McPherson und J. L. Wardell, *Inorg. Chim. Acta* **81**, 33 (1984).
- 25) A. Spencer und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **171**, 219 (1979).
- 26) A. J. Hart-Davis und W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **9**, 2658 (1970).
- 27) G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 1, S. 371, F. Enke Verlag, Stuttgart 1975.
- 28) D. L. Klayman und T. S. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 197 (1973).

[373/84]